

Enrique Urios y Gras

Las Aguas Potables



Bailly-Bailliere. Madrid



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO

P 3293



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO



FUNDACION JUANELO TURRANO
BIBLIOTECA



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO

QUÍMICA DE LOS ALIMENTOS Y ARTÍCULOS DE CONSUMO

LAS AGUAS POTABLES



**FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO**



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO

Química de los alimentos y artículos de consumo.

LAS AGUAS POTABLES

Manual que contiene las reglas precisas y suficientes
para analizar y apreciar su potabilidad relativa.

POR

ENRIQUE URIOS Y GRAS

DOCTOR EN CIENCIAS,
LICENCIADO EN FARMACIA, PROFESOR DE QUÍMICA EN LA UNIVERSIDAD
Y DIRECTOR DEL LABORATORIO MUNICIPAL DE OVIEDO



MADRID
CASA EDITORIAL BAILLY-BAILLIÈRE

Plaza de Santa Ana, 11, y Núñez de Balboa, 21.

1912

R. 3293



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO

MADRID, 1912. — Imprenta de Bailly-Baillière, Cava alta, núm. 5.



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO

PRÓLOGO

La Química de los alimentos es una rama de Química aplicada que, como tal, se cultiva y enseña teórica y prácticamente (de preferencia prácticamente) en las Universidades y Escuelas superiores técnicas de las naciones más adelantadas, y cuyo estudio sirve como preparación para los trabajos de investigación de la pureza, alteraciones ó adulteraciones de los artículos alimenticios y de consumo, verificados en los Laboratorios municipales, provinciales, regionales ó nacionales á ello consagrados.

Los gobiernos de las naciones antes aludidas, conocedores de la trascendencia que en contra de la salud y bienestar públicos tienen los frau-



des que á impulsos de un afán inmoderado de lucro realizan algunos comerciantes é industriales de mala fe en aquellos artículos, han establecido sabias legislaciones para combatir tales fraudes, mediante concertados servicios administrativos (inspección y recolección de muestras), científicos (análisis en los Laboratorios químicos respectivos) y judiciales (procesos y sanciones penales).

En nuestra desgraciada España, tan atrasada en las ciencias experimentales por varias causas, entre otras la ignorancia ó falta de verdadero patriotismo de los gobernantes, la Química de los alimentos ni se cultiva ni se enseña en los establecimientos de enseñanza superior; y en cuanto al servicio de represión de fraudes, aparte algún esfuerzo aislado, y por tanto estéril, puede decirse que no existe más que, como tantas otras cosas, en la apariencia legal, en forma de disposiciones dictadas para que no se cumplan por falta de medios y de la necesaria organización eficaz de los existentes.

En efecto, y ciñéndonos á la parte científica (análisis químico) de este servicio, es evidente que los Laboratorios afectos á él sólo podrán lle-



nar cumplidamente su misión si sus trabajos están dirigidos por autoridades técnicas que desde un Laboratorio central ofrezcan á los demás estadísticas de composición normal de los productos puros, métodos seleccionados que sirvan para una investigación uniforme en todos ellos y reglas precisas de interpretación de sus resultados que eviten el peligro del *abogadismo* en los casos de peritaje ó análisis contradictorio. (Todo esto falta en España.)

Tampoco será provechosa la obra de estos Laboratorios si no disponen de instalación adecuada, dotación de personal y material científico suficiente y consignación para las atenciones de entretenimiento; y esto ni existe ni existirá nunca en la mayor parte de los de España mientras se pretenda que los Laboratorios sean exclusivamente municipales, dada la pequeñez, pobreza y atraso de la inmensa mayoría de nuestros municipios.

Por último, para contribuir al mejoramiento del trabajo en tales Laboratorios, hacen falta aquí libros especiales, libros honrados y modestos, en que no se perturbe la atención de los químicos con profusión de métodos, á veces mal descritos



por falta de experiencia propia en ellos de parte del autor.

Consagrado yo hace años á la rama de Química en cuestión, he concebido el propósito de ofrecer, particularmente á los compañeros que empiezan, el fruto de mis estudios y experiencia, en un libro tal que, teniendo conocimientos generales de Química y alguna práctica de Laboratorio, y siguiendo fielmente sus indicaciones, pueda dictaminarse con seguridad relativa en la mayor parte de los casos (no puede pretenderse tampoco la certeza absoluta) acerca de la idoneidad y pureza de los principales alimentos humanos en él estudiados. ¿Hasta qué punto lograré este objetivo, sinceramente altruísta? Yo sólo puedo afirmar que la labor que realizo con tal fin me honra y enaltece á mis propios ojos, pues con ella creo servir en la medida de mis fuerzas á la Ciencia, á la Humanidad y á la Patria.

Oviedo, Febrero de 1912.

El Autor.



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO

PRÓLOGO DE LA PRIMERA PARTE

El reconocimiento de las condiciones que posee un agua para el consumo de potabilidad es de una importancia incalculable desde el punto de vista de la Higiene, por cuya razón la frecuencia y perfección con que estos reconocimientos se practican en los Laboratorios químicos aumenta de día en día en todos los países que merecen el nombre de civilizados.

Al ocuparse en estas cuestiones, las obras magistrales describen numerosos métodos y modificaciones de ellos, propuestos para la determinación analítica de cada uno de los componentes de las aguas naturales cuya presencia ó proporción cuantitativa tiene alguna influencia en el concepto de potabilidad; de aquí que la primera



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO

dificultad que se ofrece á los químicos que se inician en estos trabajos es *l'embarras du choix* entre estos métodos.

Con objeto de facilitar, y al mismo tiempo dar unidad á todas las investigaciones que tienen por fin la defensa, por decirlo así, del alimento puro, existen, como hemos indicado en el Prólogo general de esta obra, métodos seleccionados por comisiones especialmente competentes en las naciones más adelantadas, señalados á los Laboratorios oficiales por los Gobiernos respectivos, y que simplifican extraordinariamente los problemas que estos Laboratorios están llamados á resolver, con lo cual se obtiene gran economía de tiempo y de trabajo, al mismo tiempo que mayor exactitud en los resultados y uniformidad de criterio en la apreciación de éstos.

No existiendo nada parecido en nuestra patria, he creído de gran utilidad para los técnicos españoles reunir en el presente Manual los métodos que considero preferibles entre los seleccionados ya oficialmente en distintos Estados, modificados en algún pequeño detalle por mi propia experiencia y complementados con otros que permiten extender el análisis de las aguas comunes



á cuanto puede influir en el concepto de su potabilidad; todo ello en forma concisa y clara y acompañadas las descripciones de ejemplos que no dejen lugar á dudas, particularmente en cuanto á los cálculos necesarios para traducir los datos experimentales en valores expresados conforme á las convenciones establecidas en el mundo científico y directamente aplicables á la interpretación de los resultados y calificación de las muestras.

Á mis colegas, á quienes en especial deseo ser útil con este modesto trabajo, agradeceré cordialmente cuantas observaciones me dirijan y que puedan contribuir á su perfeccionamiento sucesivo, así como alguna noticia ó testimonio del provecho que de él obtengan, caso de que juzguen que lo merece, con lo cual quedarían colmados mis anhelos.

Oviedo, Marzo 1912.



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO

EL AGUA

SU POTABILIDAD

El agua es el factor más importante de nuestra alimentación, puesto que ella es, á más de un verdadero alimento, el medio indispensable para el aprovechamiento fisiológico de todos los demás.

Pero al mismo tiempo que de lo útil, es también vehículo el agua de lo inútil ó perjudicial á nuestra vida, de tal suerte, que el estudio de las condiciones que ofrece en cada caso es cuestión de la mayor trascendencia desde el punto de vista higiénico, y que nunca se fomentará bastante por las autoridades profesionales y políticas. Sabido es, en efecto, que la especie química conocida con el nombre de agua (H_2O) es el disolvente líquido por excelencia, y que sobre la



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO

superficie de la tierra las aguas naturales contienen siempre en disolución cantidades variables de sustancias minerales y casi siempre también de sustancias orgánicas. De otra parte, cuando estas disoluciones ofrecen condiciones de vida apropiadas para cada uno, los gérmenes de microorganismos que por doquiera son arrastrados, flotantes en el aire ó suspendidos en otros medios, en cantidad y variedad enormes, dan lugar en el seno de aquéllas al desarrollo y reproducción de las especies microbianas respectivas.

Entre las sustancias minerales disueltas las hay que, dentro de ciertos límites cuantitativos, no perjudican sensiblemente á nuestra salud; en cambio otras, y hasta las mismas antes aludidas, cuando su proporción es grande relativamente, producen trastornos en las funciones digestivas, excrementicias, etc., siendo, por tanto, peligrosas, sobre todo por un uso prolongado; y en cuanto á los microorganismos, por su calidad y cantidad pueden también ser inofensivos, mientras que en otros casos, cuando la materia orgánica disuelta, particularmente la de procedencia del reino animal, ofrece condiciones de cultivo abonadas, entre las bacterias desarrolladas exis-



ten algunas que causan en el organismo humano enfermedades infecciosas gravísimas, y reciben por esto el nombre de bacterias patógenas.

De lo dicho se deduce el concepto de potabilidad de un agua, concepto que hay que considerar casi siempre desde un punto de vista relativo. El agua será tanto más ó mejor potable cuanto tenga menos substancias minerales y orgánicas en disolución y menos bacterias en suspensión, con exclusión de las patógenas; en una palabra, cuanto más se acerque á la pureza máxima, que en este sentido se cifra en no tener más substancia extraña que los gases del aire disueltos á saturación con la presión que tienen en la atmósfera. En confirmación de este criterio, podemos citar el resultado de la experiencia á bordo de los buques de guerra donde se bebe agua destilada, la cual, después de agitada para que recobre el aire disuelto, resulta «la más sana de las aguas» (Dr. Pierre Couteaud, médico en jefe, y Dr. Henry Girard, médico principal de la marina francesa). (*L'Hygiene dans la marine de guerre moderne.*)



ANÁLISIS DE LAS AGUAS NATURALES

DESDE EL PUNTO DE VISTA DE SU POTABILIDAD

La estimación del valor relativo que desde este punto de vista ofrezca un agua, puede deducirse de su análisis físico, microscópico, químico y bacteriológico. En los Laboratorios químicos en general pueden practicarse los tres primeros géneros de análisis, de entre los cuales el químico es, con mucho, el más instructivo. En cuanto al análisis bacteriológico, puede también hacerse en la parte que se limita á contar el número de bacterias ó gérmenes contenido en un cierto volumen de agua. La clasificación total ó parcial de éstas es problema cuya resolución exige medios materiales y personales que no concurren sino excepcionalmente en un Laboratorio químico; por otra parte, tampoco es necesaria en la inmensa mayoría de los casos, debiendo encomen-



darse á un técnico especialmente competente cuando las circunstancias aconsejen su ejecución.

Por último, para recoger las muestras en las debidas condiciones, así como para interpretar mejor los resultados del análisis, es muy conveniente la visita de los técnicos á los manantiales y el estudio geológico de los terrenos por donde las aguas fluyen y de donde pueden tomar sus componentes.

ANÁLISIS FÍSICO

Se reduce á la determinación de la temperatura del agua en la fuente ó manantial y á la observación de su transparencia, color, olor y sabor.

La temperatura del agua se toma al mismo tiempo que la del aire libre en la proximidad, por medio de termómetros contrastados y sensibles. Cuando el observador no puede acercarse bastante para una lectura de la columna termométrica dentro de la misma fuente ó manantial, se pone el termómetro en un frasco proporcionado, se llena dejando correr el agua en el manantial y se lleva después á sitio donde el obser-



vador pueda hacer la lectura á través de las paredes del frasco. También se pueden emplear termómetros de mínima ó máxima, según que la temperatura ambiente sea superior ó inferior á la del agua.

La transparencia y el color del agua se aprecian llenando con ella una probeta de vidrio con pie y mirando de arriba abajo á su través sobre un papel blanco colocado como fondo, y esto por comparación con otra probeta igual llena de agua bien limpia é incolora.

El olor que un agua desprende se hace más perceptible calentando á unos 40° un matraz, ocupado hasta la mitad por el agua en cuestión, y tapando; agitando y destapando después para aplicar el olfato.

El sabor debe investigarse á la temperatura ambiente.

ANÁLISIS MICROSCÓPICO

Se practica sobre los posos de aguas más ó menos turbias, con un aumento inferior á 500 diámetros. Dejando frascos tapados y llenos de agua durante el tiempo necesario para que se



acumulen los corpúsculos en suspensión en las capas inferiores, se introduce hasta cerca del fondo un tubo estirado en punta y cerrado por el otro extremo con el dedo; quitando entonces éste, penetrará un poco del líquido turbio por la parte inferior estirada, y volviendo á tapar por arriba se saca el tubo con cuidado, dejando caer después una gota en cada portaobjeto, bien limpio, para obtener otras tantas preparaciones microscópicas.



ANÁLISIS QUÍMICO

La determinación cualitativa y cuantitativa de todas las materias disueltas en un agua natural es siempre un problema complejo que alcanza extraordinaria dificultad en algunos casos (aguas minero-medicinales) por lo vario de la calidad y lo minúsculo de la cantidad en que algunas, por lo menos, de las sustancias están contenidas. Pero en el caso general, las aguas de fuente ó manantial que, procedentes de lluvia ó fusión de nieves, han recorrido pequeños trayectos dentro de canales subterráneos limitados por capas de terreno impermeables, como son las destinadas casi siempre al consumo de alimentación, ó las que sobre la superficie de la tierra descienden formando los ríos y arroyos, menos convenientes para dicho consumo, tienen una composición bastante constante y relativamente sencilla, pudiendo considerarse suficiente en general para la



estimación de la potabilidad de un agua, la determinación del residuo fijo, dureza, cloro, ácidos sulfúrico, nítrico y nitroso, poder reductor, amoníaco directo, proteico y albuminoide.

Describiremos, por tanto, en primer término, los métodos convenientes para estas investigaciones, más importantes desde el punto de vista higiénico, y añadiremos á continuación algunos otros que permiten completar el análisis químico en las aguas comunes aplicables á usos domésticos ó industriales.

En cuanto á la manera de expresar los resultados de las determinaciones cuantitativas de las especies químicas inorgánicas (ácidos y bases), es todavía usual, tratándose de aguas comunes, adoptar los valores correspondientes á las antiguas fórmulas dualísticas de los compuestos anhidros ó anhídridos respectivos. Así se toma el valor de ácido sulfúrico que responde á la fórmula (SO_3), de ácido carbónico (CO_2), de cal (Ca O), de sosa ($\text{Na}_2 \text{O}$), etc. Las corrientes teóricas modernas conducen á reemplazar aquellos grupos atómicos por los radicales ó iones en que se consideran disociadas las moléculas de las sales é hidróxidos ácidos ó básicos contenidos en solu-



ciones muy diluídas, como es el caso de las aguas naturales en general. Este criterio está ya adoptado por los químicos y hasta impuesto por la legislación al dar cuenta de los análisis de aguas minero-medicinales; y como no encontramos fundamento para la diferente expresión en uno ú otro caso, daremos indistintamente los factores que permiten calcular los valores conforme á una y otra práctica, dejando así á nuestros lectores libertad para la elección.

RESIDUO FIJO

Debe contener todas las sustancias minerales y orgánicas sólidas, á la temperatura ordinaria, existentes en el agua en estado de disolución. Para obtenerle, se somete á evaporación el agua disolvente correspondiente á un volumen medido de disolución (agua natural), en cápsula de platino tarada, y calentando por medio de un baño de agua hirviendo ó de vapor, con lo cual se obtiene la evaporación más rápida posible sin llegar á la ebullición de la muestra, que debe



impedirse por las pérdidas de masa á que da lugar la proyección de gotitas fuera de la vasija. Hemos dicho que la cápsula debe ser de platino, por ser éste el material más conveniente y usado, por lo mismo, para estos fines, en los Laboratorios; pero, en caso de necesidad, puede hacerse uso de cápsulas de vidrio, y, con menos exactitud en los resultados, de porcelana. En cuanto á la tara de la cápsula, lo mejor es hacerla poniendo á su lado, en el platillo de la balanza, pesas cuyo valor exceda al peso probable del residuo que se quiere determinar. De este modo, cuando la cápsula contenga el residuo seco y frío, bastará colocarla en el mismo platillo que antes y añadir al lado suyo las pesas necesarias para equilibrar á la tara anterior, obteniéndose entonces el peso del residuo con toda la exactitud de una doble pesada, restando entre sí los dos valores de pesas colocados al lado de la cápsula en uno y otro caso.

Ejemplo: la tara de la cápsula vacía se hizo con un gramo al lado; después se evaporó dentro de ella un cierto volumen de agua, cuyo residuo se secó y enfrió como diremos á continuación; y colocada en el mismo platillo de la balanza, hubo que poner á su lado 8 decigramos, 2 cen-



tigramos, 7 miligramos y 4 décimas para equilibrar á la tara antes obtenida; el peso del residuo seco correspondiente al volumen de agua evaporado será un gramo menos 0,8274 gr., ó sea 0,1726 gr. Ordinariamente se evaporan volúmenes de agua comprendidos entre 250 y 1.000 cm.³, y los resultados se refieren siempre al litro. La medida del volumen se hace por medio de matrascitos de cuello estrecho aforados, y desde éstos se echa el agua por porciones á la cápsula colocada en el baño, evitando toda pérdida. El matraz, entre tanto, se tiene cubierto por un embudito ó vasito de precipitados, invertido, con objeto de que no caiga en él ningún cuerpo extraño. También la cápsula debe protegerse con el mismo objeto durante la evaporación, bien por medio de una lámina de vidrio inclinada, bien por medio de un embudo bastante ancho invertido, una ú otro suspendidos á la altura conveniente encima de la cápsula. Es particularmente apropiado á este objeto el modelo de embudo propuesto por V. Meyer (fig. 1.^a).

Cuando todo el volumen de agua medido en el matraz, más un poco de agua destilada con que se lavan las paredes interiores del mismo, ha



sido visiblemente eliminado por la evaporación en la cápsula, se quita ésta del baño, se seca por fuera con un paño fino limpio y se lleva á una estufa de aire, donde se mantiene por espacio de

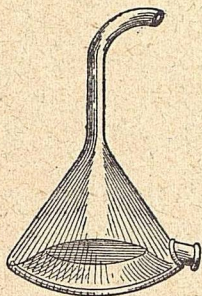


Figura 1.^a

dos horas á 110° , después de lo cual se pone á enfriar en un desecador, y cuando esté fría se lleva á la balanza, donde, poniendo á su lado pesas, se equilibra de la manera antes descrita, á la tara primitiva.

Hecho esto, se vuelve á la estufa la cápsula, para tenerla allí otra media hora á 110° ; y si después de enfriada como antes da en la balanza el mismo resultado que la vez anterior, puede tomarse como peso del residuo seco el que se desprende de las pesas que se pusieron al lado de



la cápsula en ambas pesadas. Si la cápsula hubiera perdido notablemente de peso por su permanencia en la estufa la segunda vez, se lleva una tercera y se repiten las pesadas hasta que entre dos consecutivas no haya diferencia considerable, siendo los valores de estas dos últimas pesadas los que sirven para deducir el del residuo seco del volumen de agua de que procede. Luego no falta más que calcular el valor correspondiente á un litro, si no es éste el volumen evaporado.

La desecación en la estufa á 110° , ó una temperatura más baja, no puede dar la seguridad de eliminar de los compuestos moleculares cristalizables, el agua, que se dice combinada ó de hidratación. Pero como, desgraciadamente, por encima de esta temperatura empieza á ser sensible la volatilización de algunos y descomposición de otros compuestos minerales y orgánicos, hay que proceder en la forma descrita.

Conteniendo como contiene el residuo fijo del agua sustancias higroscópicas ó delicuescentes (y lo mismo sucede con los de otros muchos líquidos minerales y orgánicos que hay que determinar lo más exactamente posible en los labora-



torios), ocurre con frecuencia, sobre todo en climas húmedos, que durante la misma pesada está la cápsula ganando constantemente de peso, por la absorción de vapor acuoso de la atmósfera, á pesar de los vasos desecadores colocados en la caja de la balanza. Esto se evita haciendo lo mismo la tara de la cápsula que las pesadas de los residuos secos, dentro de vasos de vidrio, de paredes finas, cubiertos con tapaderas que ajustan exactamente (por adaptación de superficies esmeriladas), los cuales figuran en los catálogos de material de laboratorios con el nombre de vasos de pesadas ó para pesadas.

PÉRDIDA POR CALCINACIÓN

El residuo seco, que es blanco ó gris claro cuando tiene poca materia orgánica, y pardo, más ó menos obscuro, cuando abunda ésta, se calienta gradualmente á fuego directo en la misma cápsula de platino, observando los cambios de color y olor que se produzcan hasta llegar á la oxidación total de la materia orgánica, sin exceder la temperatura de un rojo obscuro, lo cual



se reconoce en que, la masa que en un principio se había oscurecido por la carbonización de aquélla, queda incolora. Entonces, y después de enfriado el residuo, se moja con agua saturada de ácido carbónico ó de carbonato amónico, y se evapora de nuevo á sequedad, repitiendo esto diferentes veces para regenerar por completo los carbonatos térreos primitivos; y una vez expulsado el exceso de sal amónica, se enfría en el desecador y se vuelve á pesar. La diferencia con el peso anterior del residuo seco, es la pérdida por calcinación, debida, en primer término, á la desaparición de la materia orgánica, pero también en parte á descomposición de nitratos y volatilización de cloruros, por lo cual sólo puede considerarse como aproximada la medida de aquella que proporciona.

DUREZA

El concepto científico de la dureza de un agua es el resultado de la determinación de la cal y la magnesia (ó de los iones respectivos) en la misma. Esta determinación se practica de la manera



más exacta por los clásicos métodos ponderales que se describen en los tratados generales de análisis; pero para los fines de la Higiene ó de la industria pueden sustituirse tales métodos por otros más sencillos y suficientemente exactos, del género de los llamados volumétricos, docimásticos ó por disoluciones valoradas, de entre las cuales citaré las que considero más indicadas al objeto de este libro.

1.º *Determinación de la cal por separado de la magnesia.—Método de Mohr.*—Se toma un volumen medido de agua, y después de acidulada con ácido clorhídrico, se expulsa el gas carbónico por ebullición prolongada y mejor por evaporación hasta sequedad; volviendo á disolver en este último caso el residuo en agua destilada hervida y ligeramente acidulada con ácido clorhídrico. Expulsado en una ú otra forma el gas carbónico, se sobresatura el líquido con amoníaco, y después de llevarlo á ebullición se precipita la cal con una disolución también hirviendo y en cantidad suficiente de oxalato amónico. Recogido el precipitado sobre un filtro, se lava con agua destilada hirviendo, que contenga un poco de carbonato amónico con el objeto de separar el oxalato amó-



nico adherente al precipitado, y entonces se disuelve éste en ácido sulfúrico diluido en ligero exceso. Calentando la disolución en una fiola, se deja caer sobre ella gota á gota desde una bureta una disolución de permanganato potásico, décima normal aproximada, hasta que la última gota produzca en el líquido una coloración rosácea persistente. Valorada la disolución de permanganato por medio de ácido oxálico décimo normal (1), se tiene así el volumen de éste correspondiente al precipitado de oxalato cálcico, y multiplicando este volumen por 2,8 mgr. se tiene la cantidad de cal (CaO) existente en el volumen de agua sobre el que se ha operado.

Ejemplo: Suponiendo que hemos operado de la

(1) Suponemos al lector bien enterado de lo que son disoluciones normales, décimas normales, etc.; pero, en todo caso, bueno será recordar que la disolución normal contiene por litro un peso en gramos igual al peso molecular referido al átomo de H, como unidad, cuando la especie química es de función sencilla ó radical monovalente, como, por ejemplo, NO_3H ó HCl , KOH ó NaOH y NO_3Ag ó ClNa . Cuando la función es doble, ó sean los radicales bivalentes (como $\text{Ca}''\text{O}_2\text{H}_2$, SO_4H_2 , CO_3Na_2), la solución normal contiene en litro la mitad del peso molecular, y así sucesivamente.



manera antes descrita con 100 cm.³ de agua; que el gasto de permanganato para oxidar el ácido oxálico unido á la cal en el precipitado, fuera de 18,5 cm.³, y que contrastada la misma disolución de permanganato con la décima normal de ácido oxálico se hubieran necesitado 11,2 cm.³ de la primera para producir coloración rosácea persistente con 10 cm.³ de la segunda (diluídos con agua destilada, acidulada con ácido sulfúrico y caliente), la cantidad de cal contenida en el volumen del agua analizada será:

$$x = \frac{2,8 \times 18,5 \times 10 \text{ mgr.}}{11,2} = 46,25 \text{ mgr.}$$

ó sean 462,5 mgr. por litro. Si se sustituye el factor 2,8 por 2,0, se obtendrá el peso del ión calcio (Ca).

Este método puede también practicarse de la siguiente manera: Se comienza por expulsar el gas carbónico en el volumen de agua que se toma, de igual manera que se dijo antes, y sobresaturado el líquido con amoníaco en exceso, se calienta á ebullición vertiendo entonces sobre el mismo un volumen de la disolución décima nor-



pores procedentes de la destilación tengan que atravesar, para salir al aire, una columna considerable de ácido sulfúrico, y por tanto dejen en él todo el amoníaco que contengan. Este tubo de bolas tiene también la misión de impedir que, por falta de presión en la fiola, pueda pasar á ella el ácido valorado destinado á la absorción del amoníaco, con lo cual se malograría la operación. Debe también rodearse de agua fría (como indica la figura) para hacer más rápida y completa la absorción del amoníaco. El ácido que se pone en el tubo de bolas es generalmente sulfúrico decinormal, y su volumen (que deberá medirse con la mayor exactitud por medio de pipeta de dos trazos) ha de ser muy superior al necesario para la absorción del amoníaco desprendido, pudiendo calcularse aproximadamente teniendo en cuenta que cada centímetro cúbico decinormal representa en anhídrido nítrico 5,4 mgr. El líquido contenido en la fiola se calienta rápidamente á ebullición para desprender el amoníaco producido por reducción del ácido nítrico, y la ebullición se sostiene durante unos veinte minutos, ó sea hasta que la rama anterior del tubo de bolas se calienta fuertemente. Entonces se desmonta el aparato



destapando los corchos, se vierte el contenido del tubo de bolas en un vaso de precipitado, lavando el tubo dos ó tres veces con agua destilada para recoger todo el ácido restante, se añaden algunas gotas de naranja metilo, ó rojo congo, ó cochinilla (soluciones respectivas), como indicador, y se titula con sosa ó potasa decinormales para determinar la parte de ácido decinormal que ha permanecido libre, y por diferencia con el volumen tomado, la parte que ha sido saturada por el amoníaco desprendido. Conviene, para percibir mejor el término de la titulación, poner al lado en otro vaso de precipitados igual el mismo volumen de agua destilada, con el mismo número de gotas del indicador empleado y una gota de la lejía alcalina $\frac{1}{10}$ N.; por comparación con este color límite se aprecia muy exactamente el término de la neutralización del ácido libre (1). Terminada ésta se deduce de ella la cantidad de ácido nítrico existente en la muestra de agua sometida al análisis en virtud de las relaciones expresadas, como se verá por el siguiente

(1) Este consejo es evidentemente aplicable á todo ensayo alcalimétrico ó acidimétrico.



Ejemplo: Supongamos que habiendo realizado el ensayo cualitativo descrito en primer término, la coloración obtenida acusara en el agua una riqueza en ácido nítrico comprendida entre 10 y 100 mgr. por litro. Que midiéramos de ella 500 cm.³ para concentrar hasta un pequeño volumen, y aplicar á esta muestra el método de Ulsch; que en el tubo de bolas se hubieran puesto 20 cm.³ de ácido sulfúrico $\frac{1}{10}$ N. (cantidad sobrada para la absorción del amoníaco desprendido en este caso, puesto que sólo se saturaría con el procedente de 108 mgr. de ácido nítrico), y que la acidez restante después de terminada la operación, valorada por potasa $\frac{1}{10}$ N. en la forma antedicha, hubiera sido saturada con 17,4 cm.³ de esta lejía. Resultaría de aquí que 2,6 cm.³ del ácido decinormal habían sido saturados por el amoníaco procedente del ácido nítrico contenido en el medio litro de agua sometido á investigación; y como ya hemos dicho que cada centímetro cúbico decinormal representa en anhídrido nítrico 5,4 mgr., tendremos que el medio litro [de agua contendrá de ácido nítrico anhidro $2,6 \times 5,4$ mgr. = 14,04 mgr., y por tanto, un litro, 28,08 mgr.



Para calcular el ión nítrico (NO_3), el factor 5,4 mgr. es sustituido por 6,2 mgr., lo que daría en este caso $2,6 \times 6,2 = 16,12$ mgr. en 500 cm^3 y 32,24 en litro.

ÁCIDO NITROSO

Para el ensayo cualitativo de este ácido pueden emplearse dos reacciones coloreadas, que, por comparación con una disolución valorada de nitrito potásico puro, permiten hacer determinaciones cuantitativas colorimétricas. Las dos reacciones aludidas son:

1.^a *Reacción de Trommdorff*.—Se ponen en una probeta, con pie de vidrio transparente é incoloro, 50 cm^3 del agua analizada, con algunos granitos de ioduro potásico puro; se añade 1 cm^3 de engrudo de almidón recién preparado, y después 1 ó 2 cm^3 de ácido sulfúrico al $\frac{1}{4}$. Si el agua contiene nitritos, aparece en el acto una coloración azul más ó menos intensa. Si la cantidad es muy pequeña, puede presentarse todavía la coloración azul después de algunos minutos, pero pasados cinco no puede ya con seguri-



dad atribuirse al ácido nitroso existente en el agua el resultado del ensayo. Por otra parte, en la coloración observada pueden también influir las sales férricas y materias orgánicas disueltas, por cuyas razones es preferible la reacción que se describe á continuación, en la cual no influyen estas causas de error.

2.^a *Reacción de Preusse y Tiemann.*—En probeta de pie, limpia y transparente, se ponen 100 centímetros cúbicos del agua que se investiga, 1 ó 2 cm.³ de ácido sulfúrico al $\frac{1}{4}$ y 1 cm.³ de una solución incolora de sulfato de metafenilenodiamina (5 gr. de metafenilenodiamina disueltos en agua acidulada con ácido sulfúrico en ligero exceso, y diluída la disolución con agua destilada hasta hacer un litro). La presencia del ácido nitroso se señala por una coloración pardo-amarilla ó rojiza, cuyo matiz depende de la cantidad, y se debe á la formación de la materia colorante conocida con el nombre de pardo Bismarck (triamidoazobenzol).

Como queda dicho, estos ensayos coloreados pueden convertirse en cuantitativos colorimétricos poniendo al lado de la probeta en que se practican otra igual con el mismo volumen de



agua destilada, porciones también iguales de los reactivos empleados en el ensayo respectivo del agua, y, por último, dejando caer con pipeta ó bureta de llave, gota á gota, agitando mediante una varilla, una solución valorada de nitrito potásico hasta obtener el mismo tono de color que el producido en el agua objeto del ensayo. Del volumen de esta disolución valorada gastado se deduce la cantidad de ácido nitroso contenida en el volumen de agua tomado para el ensayo, y, por tanto, en el litro.

Para determinar con mayor exactitud la cantidad de ácido nitroso contenida en un agua, puede emplearse el siguiente método volumétrico, que también es aplicable á la valoración de las soluciones normales destinadas á servir de término de comparación en los métodos colorimétricos anteriores. Para este método se necesita una disolución de permanganato potásico $\frac{1}{100}$ N. aproximada, que se obtiene disolviendo en un litro de agua destilada 0,315 gr. de la sal pura, y otra $\frac{1}{50}$ N. que contenga en litro 3,9208 gr. de sulfato amónico ferroso puro y un pequeño exceso de ácido sulfúrico puro. Estando justa la primera, se corresponde en volumen



igual con la segunda, y cada centímetro cúbico de ellas equivale á 0,19 mgr. de ácido nitroso anhidro ($N_2 O_3$).

Se toman 100 cm.³ del agua que se analiza (ó disolución de nitrito diluída), se acidulan con 5 cm.³ de ácido sulfúrico al $\frac{1}{4}$ y se añade un exceso de solución de permanganato.

Después se añade un volumen igual de la solución de sulfato ferroso-amónico, y, por último, se vuelve á echar de la solución de permanganato, poco á poco, hasta que reaparezca la coloración rosácea. Restando de la totalidad de permanganato vertido, la que corresponde al volumen añadido de sal ferrosa, y, reduciendo la diferencia á volumen correspondiente de ésta, se obtendrá un valor de centímetros cúbicos que, multiplicado por 0,19, dará los miligramos de ácido nitroso contenidos en los 100 cm.³ de agua investigados. Para determinar la equivalencia entre el permanganato (alterable) y el sulfato doble (inalterable), se añaden de nuevo 10 cm.³ del segundo al líquido anterior en que la coloración rosácea había señalado el término de la titulación, y después se vuelve á echar permanganato hasta restablecer la misma coloración inicial. El



volumen últimamente vertido será equivalente á los 10 cm.³ del sulfato doble.

Ejemplo: A los 100 cm.³ del líquido que se analiza, se añadieron de primera vez 10 cm.³ de la solución $\frac{1}{100}$ N. aproximada de permanganato potásico, con lo cual adquirió un color francamente violáceo. Vertiendo después igual volumen (10 cm.³) de la solución $\frac{1}{50}$ N. de sulfato amónico ferroso, quedó todo decolorado y echando gota á gota, agitando con la varilla, solución de permanganato hasta presentarse la coloración rosácea persistente, se gastaron 9,5 cm.³ para conseguir este fin, que con los 10 anteriores suman 19,5 cm.³ invertidos en oxidar el ácido nitroso del agua, más los 10 cm.³ $\frac{1}{50}$ N. de sulfato doble. Para ver qué parte corresponde á éste último efecto, se añadieron otros 10 cm.³ de sulfato y, gota á gota, permanganato hasta restablecer la coloración rosácea inicial, habiéndose vertido así 10,4 cm.³ de permanganato. Lo empleado en la oxidación del ácido nitroso del agua será sólo $19,5 - 10,4 = 9,1$ cm.³ Pero como 10,4 cm.³ corresponden sólo á $10 \frac{1}{100}$ N., se tendrá que los 9,1 corresponderán á

$$- 10,4 : 10 :: 9,1 : x = \frac{9,1 \times 10}{10,4} = 8,75 \text{ cm.}^3 \frac{1}{100} \text{ N.}$$



y como cada uno de éstos equivale á 0,19 mgr. de anhídrido nitroso, la cantidad de éste contenida en los 100 cm.³ de agua será igual á

$$8,75 \times 0,19 = 1,66 \text{ mgr.}$$

Para calcular el resultado en ión nitroso (NO_2), habrá que multiplicar por 0,23 mgr. en lugar de por 0,19 mgr.

AMONÍACO DIRECTO

Se designa así al amoníaco ya formado, ó sea existente en compuestos amónicos en las aguas, para distinguirlo del que puede producirse oxidando gradualmente las especies químicas nitrogenadas orgánicas (albuminoides ó proteicas) que el agua pudiera contener.

El reconocimiento cualitativo se practica casi siempre por la reacción de Nessler en las aguas mismas, objeto del ensayo, bien sea separando previamente las tierras alcalinas (cal, magnesia), bien impidiendo su precipitación durante el en-



sayo por medio de la sal de Seignette (tartrato sódico-potásico).

1.º método (de Frankland y Armstrong).—Se miden 100 cm.³ del agua en una campana con pie, graduada y con tapón esmerilado; se les añaden 2 cm.³ de un líquido preparado, disolviendo en 400 cm.³ de agua destilada 50 gr. de hidróxido sódico y 50 gr. de carbonato sódico, manteniendo en ebullición la disolución durante treinta minutos y, después que enfrie, añadiendo agua destilada hasta completar 500 centímetros cúbicos; se agita el contenido de la campana tapada y se deja reposar para que sedimente el precipitado de carbonatos térreos. Después se toman del líquido claro 50 cm.³ en otra probeta y se echan sobre ellos 2 cm.³ del reactivo de Nessler, gota á gota y agitando con una varilla, observando sobre fondo blanco si aparece algún precipitado ó color pardo ó amarillo, lo cual será prueba segura de la presencia de un compuesto amónico en el agua que se analiza, á no ser que ésta contuviera sulfido hídrico ó un sulfuro alcalino, en cuyo caso pudiera presentarse alguna coloración pardusca debida al sulfuro mercúrico, pero que se distingue de la que se



debe al amoníaco en que la última desaparece por los ácidos minerales y la primera no.

2.º *método*.—Consiste en poner en probeta de pie 50 cm.³ del agua y añadir primero 2 cm.³ de la disolución de sal de Seignette y después otros dos del reactivo de Nessler, observando de igual forma que en el procedimiento anterior, si se produce alguna coloración amarilla.

Es evidente que el agua que se somete á estos ensayos debe ser transparente é incolora; si así no fuera, hay que clarificarla previamente añadiéndole algunas gotas de disolución de alumbre al décimo y después los reactivos correspondientes. También es obvio que estos ensayos deben practicarse en locales exentos de vapores amoniacales.

Preparación del reactivo Nessler.—Puede hacerse por cualquiera de los dos métodos siguientes:

1.º Se disuelven en unos 50 cm.³ de agua destilada caliente 50 gr. de ioduro potásico, y sobre esta solución se vierte otra concentrada caliente de cloruro mercúrico hasta que el precipitado rojo que se forma deje de redisolverse. Se filtra y se mezcla la solución con 150 gr. de hidróxido potásico disueltos en 300 cm.³ de agua destilada,



completando con ella el volumen de un litro, después de añadir unos 5 cm.³ de la disolución de cloruro mercúrico, dejando de nuevo aposar el precipitado y decantando el líquido claro, que debe ser amarillento y guardarse en frascos, en lo posible llenos, bien tapados y al abrigo de la luz. La formación de un precipitado rojo en ellos no es obstáculo para el uso del reactivo, tomando cada vez con pipeta del líquido claro.

2.º Se mezclan en un mortero de porcelana con agua destilada 100 gr. de ioduro mercúrico, vertiendo la mezcla en un frasco de tapón esmerilado. Se añaden después 50 gr. de ioduro potásico, tapando el frasco y agitando para que se disuelva todo. Por otra parte, se disuelven en el volumen de agua restante, para completar un litro, 200 gr. de hidróxido sódico, y cuando esta disolución vuelva por enfriamiento á la temperatura ambiente, se vierte en el frasco anterior, haciendo homogénea la mezcla del conjunto. Se deja éste reposar en la obscuridad durante algunos días y después se decanta á otro ú otros frascos el líquido claro ya útil para el uso, en las mismas condiciones expresadas antes.

Solución de sal de Seignette.—Se disuelven 500



gramos de esta sal cristalizada y pura en 1.000 centímetros cúbicos de agua destilada caliente y se filtra. Para evitar que esta solución en ningún caso pueda contener amoníaco, se le añaden 50 centímetros cúbicos del reactivo de Nessler y se deja en reposo en la obscuridad durante dos ó tres días, después de los cuales puede tomarse por decantación ó con pipeta del líquido claro é incoloro para el uso.

Determinación cuantitativa del amoníaco directo.

Puede hacerse colorimétricamente por el reactivo Nessler en la misma agua ó en el producto de su destilación sobre una base fija (carbonato sódico, magnesia), ó bien recogiendo éste último sobre ácido sulfúrico valorado, como se ha descrito al tratar del método de Ulsch para el ácido nítrico.

La determinación colorimétrica en el agua se practica poniendo al lado de la probeta que contiene los 50 cm.³ de la muestra para el ensayo cualitativo, otra probeta igual con 50 cm.³ de agua destilada (sin amoníaco), y después de añadir los mismos reactivos que se habían empleado para aquélla (los cuales no deben producir coloración alguna en ésta), se va dejando caer desde una bureta ó pipeta con llave, gota á gota y agitan-



do, una solución valorada de cloruro amónico, hasta que la coloración debida á éste alcance igual tono que la presentada por la muestra del agua que se analiza. El gasto de cloruro amónico sirve de medida al amoníaco existente en los 50 centímetros cúbicos tomados, y multiplicando por 20 se tiene el que existe en un litro. La solución de cloruro amónico que se usa generalmente contiene en un litro 0,315 gr. de esta sal, y cada centímetro cúbico representa 0,1 mgr. de amoníaco; pero todavía puede hacerse otra, que sea décima de la anterior, y cuyo centímetro cúbico corresponderá, por tanto, á 0,01 mgr. de amoníaco.

Para determinar el amoníaco por destilación se toma una muestra de 500 cm.³ en una retorta tubulada de 2 litros ó en un matraz; se le añade un centímetro cúbico de una solución saturada en frío de carbonato sódico puro, recién calcinado, ó algunos gramos de magnesia calcinada, y se destila rápidamente (calentando con un fuerte mechero), y adaptando un refrigerante bastante enérgico. Es conveniente que el cuello de la retorta esté acodado, ó que su inclinación sea ascendente, para que no pase nada del líquido por



proyección. Con el mismo objeto, si se emplea matraz, debe ponerse sobre él un tubo ensanchado en cuya parte superior se abra lateralmente el paso á los gases ó vapores como en la disposición representada en la figura 2.^a Del líquido que destila se recogen 50 cm.³ en cuatro probetas sucesivas, de las cuales la primera debe contener ya algunos centímetros cúbicos de agua destilada para absorber las primeras porciones de amoníaco desprendidas. Después se mide colorimétricamente el amoníaco recogido en cada una de ellas por la reacción de Nessler, conforme se ha descrito antes, se suman las cantidades encontradas en cada una de las cuatro probetas, y la suma se multiplica por 2 para deducir la correspondiente al litro.

No hay que olvidar nunca que las vasijas empleadas para estas operaciones deben estar bien lavadas con agua que no contenga amoníaco, y que éste no debe tampoco existir en la atmósfera de los locales en que se opera. Los corchos también deben haber sido cocidos durante largo tiempo, y algunos recomiendan que se les revista de papel de estaño.



AMONIACO ALBUMINOIDE

El método generalmente adoptado (debido á Wanklyn) se enlaza con lo anterior utilizando el residuo de la destilación del amoniaco ya formado en el agua que se analiza. Una vez terminada esta destilación se deja enfriar la retorta ó matraz; se añaden á su contenido 50 cm.³ de la disolución alcalina de permanganato potásico, preparada como se dirá á continuación, y volviendo á tapar, se destila de nuevo rápidamente hasta recoger 50 cm.³ en tres probetas sucesivas; se titula colorimétricamente con el reactivo de Nessler el contenido en amoniaco de las tres probetas, y se suman los tres valores, multiplicando la suma por 2.

La solución alcalina de permanganato se prepara disolviendo 8 gr. de éste con 200 de hidróxido sódico en 1.200 cm.³ de agua destilada, introduciendo este líquido en una retorta y sosteniéndole en ebullición hasta que destilen 200 cm.³, con lo cual se supone que todo el amoniaco que pudiera formarse por impurezas de los reactivos queda seguramente eliminado.



AMONÍACO PROTEICO

Más fácil de practicar que el anterior, y tan eficaz para descubrir y valorar la materia orgánica nitrogenada en las aguas, casi siempre de origen animal, es el siguiente método de L. W. Winkler. Se toman 100 cm.³ del agua que se analiza en un matraz de unos 200 de capacidad, después de limpio y lavado con la misma agua. Se le añaden 5 cm.³ de ácido sulfúrico $\frac{1}{5}$ N. y otros 5 de la solución de persulfato potásico que se dirá á continuación, y se pone inclinado en un baño de agua que esté en fuerte ebullición, de suerte que la parte inferior del matraz quede totalmente bañada por el vapor. El matraz se cubre con un vasito de precipitados invertido, para evitar la pérdida de líquido, y se mantiene en el baño durante quince minutos. Después se enfría rápidamente por medio de agua corriente y se vierte el contenido en una probeta, dejando caer sobre ella, gota á gota y agitando, 5 cm.³ de la mezcla, en volúmenes iguales, del reactivo de Nessler con la solución



de sal de Seignette. En otra probeta igual se toman 100 cm.³ de la misma agua que se analiza, y después de añadirles 5 cm.³ del ácido sulfúrico $\frac{1}{5}$ N., 5 del persulfato y otros 5 del reactivo de Nessler, mezclado, se añade á esta segunda probeta (caso de que la primera presente un color amarillo más intenso), gota á gota y agitando, desde una bureta ó pipeta de llave, una disolución valorada de cloruro amónico, tal como las descritas antes, hasta que la coloración así producida iguale en intensidad á la de aquélla. El volumen de la solución amoniaca necesario para ello dará, por su contenido en amoníaco, la medida del formado en los 100 cm.³ del agua que se analiza por la acción oxidante del ácido persulfúrico, ó sea el llamado proteico, y multiplicando su valor por 10 se tendrá el correspondiente al litro.

La solución de persulfato potásico debe contener por litro 10 gr. de esta sal pura, sobre todo exenta de sal amónica.

Los valores de amoníaco obtenidos en todo caso pueden reducirse á valores correspondientes del radical ó ión positivo amonio (NH_4) multiplicándoles por el factor 1,06.



PODER REDUCTOR Ú OXIDABILIDAD

La capacidad que las aguas manifiestan para absorber oxígeno en determinadas condiciones, suministra valores numéricos que los químicos utilizan como medida indirecta de la materia orgánica disuelta en tales aguas, siempre que se compruebe la ausencia de materias minerales dotadas de poder reductor en las condiciones en que se opera, ó bien después que se reste de la totalidad de estos valores la parte que procede de las especies inorgánicas contenidas y activas en el sentido expresado. Esta medida no puede considerarse exacta por la sencilla razón de que la cantidad de oxígeno absorbida por oxidación de una materia orgánica sólo sería proporcional á su peso, cuando se tratara de una sola y misma especie química y no tratándose como en las aguas, de mezclas de distintas y variables especies. Pero siendo imposible una medida exacta, pues la calcinación del residuo seco ya hemos dicho que también entraña considerables causas de error, los químicos que practican análisis de



aguas, desde el punto de vista de su potabilidad relativa, han convenido en tomar como expresión aproximada de la totalidad de materia orgánica, el resultado obtenido por el método que se describe á continuación, cuya práctica es bastante fácil y rápida, y que reúne las ventajas de los diferentes métodos propuestos (Schulze Trommsdorff, Kubel-Tiemann).

La disolución oxidante de permanganato es la misma, $\frac{1}{100}$ N., empleada en tantos otros análisis volumétricos y que contiene 0,315 gr. de sal pura en litro. Como ésta es alterable, se emplea, para fijar su poder oxidante en un momento dado, la solución $\frac{1}{100}$ N. de ácido oxálico que se prepara disolviendo 0,63 gr. del ácido cristalizado más puro y seco, en agua destilada, acidulada con 10 cm.³ del ácido sulfúrico, preparado como se dice luego, y completando con agua destilada los 1.000 cm.³

El ácido sulfúrico se obtiene mezclando 100 centímetros cúbicos del puro para análisis, con 300 cm.³ de agua destilada, y aún caliente la mezcla, echando gota á gota de la disolución $\frac{1}{100}$ N. de permanganato hasta que el líquido tome una coloración persistente, débilmente rosácea.



También se necesita una disolución de hidróxido sódico puro, recién preparada, que contenga una parte de éste por dos de agua.

La práctica del ensayo es como sigue: En una fiola de 300 cm.³ de capacidad, se toman 100 cm.³ del agua que se analiza (1), se añade $\frac{1}{2}$ cm.³ de la solución de hidróxido sódico y 10 cm.³ de la de permanganato. Si estos 10 cm.³ no bastaran para dar al agua color rojizo permanente por ebullición, hay que diluir el agua que se analiza con agua destilada que no tenga poder reductor hasta lograr aquel fin, tomando para el ensayo 100 cm.³ de la mezcla y teniendo en cuenta la dilución para referir después los resultados al agua analizada.

Se pone á calentar la fiola sobre una llama grande para que el contenido entre pronto en ebullición, y entonces se modera la llama para que la ebullición se sostenga suavemente. Se prolonga ésta durante diez minutos y al término

(1) Todas las vasijas deben lavarse primero con ácido sulfúrico puro, con permanganato, y después con el agua con que han de llenarse respectivamente.

Si el agua en cuestión es turbia, se filtra por un filtro de amianto previamente calcinado al rojo.



de éstos se separa la fiola de la llama, se le añaden primero 10 cm.³ del ácido sulfúrico al $\frac{1}{4}$, y después, agitando sin varilla otros 10 cm.³ de ácido oxálico $\frac{1}{100}$ N., con lo cual el líquido debe quedar completamente incoloro. Por último, y cuidando de que la temperatura de la fiola se mantenga alrededor de 60°, se deja caer desde una bureta ó pipeta de llave, poco á poco, agitando sin varilla, disolución $\frac{1}{100}$ N. aproximada de permanganato hasta que se presente la coloración rosácea y que persista algunos minutos. Calentando para sostener la temperatura indicada, se vierten ahora otros 10 cm.³ de ácido oxálico (todos estos volúmenes de permanganato y ácido oxálico deben medirse con la mayor exactitud por medio de pipetas de dos trazos ó de llave) que dejarán al líquido otra vez incoloro, y con la misma pipeta ó bureta anterior se echa de nuevo permanganato, teniendo la fiola caliente y agitando su contenido, hasta percibir de nuevo como persistente la misma coloración inicial, débilmente rosácea. Éste último volumen vertido de permanganato, sirve para establecer la correspondencia entre la disolución oxidante en el momento de la experiencia, y el ácido oxálico $\frac{1}{100}$ N.



que se considera inalterable, por lo menos en el transcurso de un año, y restado de la suma de los dos volúmenes de permanganato primeramente vertidos sobre los 100 cm³ del agua analizada, da el volumen de aquella disolución empleado en la oxidación de la materia orgánica de ésta. Falta sólo reducir éste último volumen al $\frac{1}{100}$ N. correspondiente, en virtud de la relación antes establecida, para poder deducir el peso de permanganato en miligramos que sería necesario para oxidar á la materia orgánica contenida en un litro del agua que se investiga (cuyo valor se conoce con el nombre de oxidabilidad del agua), ó bien el peso aproximado de la materia orgánica misma que se ha convenido en representar por el quintuplo del valor anterior, ó el peso de ácido oxálico cristalizado que para oxidarse por completo absorbe la misma cantidad de oxígeno que dicha materia orgánica, ó, en fin, el peso del mismo oxígeno absorbido en la oxidación, que son todas las formas usuales de expresar el resultado de este ensayo.

Ejemplo: Habiéndose operado en todo conforme á las instrucciones contenidas en los anteriores párrafos, supondremos que á más de los



10 cm.³ primitivos de permanganato y los 10 cm.³ de ácido oxálico, $\frac{1}{100}$ N., vertidos después de la ebullición, hubo que añadir 3,2 cm.³ del primero para que el líquido adquiriera coloración rosácea persistente; y que, agregados otros 10 cm.³ de la $\frac{1}{100}$ N. de ácido oxálico, no se llegó á restablecer aquella coloración sino añadiendo nuevamente 11,1 cm.³ de permanganato. Tendremos como resultado de esta última parte de la operación, que 10 cm.³ $\frac{1}{100}$ N. de ácido oxálico equivalen á 11,1 cm.³ de permanganato. Para calcular el poder reductor del agua, restaremos 11,1 del volumen antes añadido de permanganato, que era (10 + 3,2 cm.³), y nos dará

$$13,2 - 11,1 = 2,1 \text{ cm.}^3$$

Este volumen equivaldrá á

$$x \text{ cm.}^3 \frac{1}{100} \text{ N.};$$

deduciéndose el valor de x de la proporción siguiente:

$$\frac{11,1}{10} = \frac{2,1}{x};$$

de donde

$$x = \frac{21}{11,1} = 1,8989,$$



aproximadamente 1,9 cm.³; pero como cada centímetro cúbico $\frac{1}{100}$ N. contiene 0,315 mgr. de permanganato, el peso de esta sal invertido en la oxidación de la materia orgánica de 100 cm³ de agua será

$$0,315 \text{ mgrs.} \times 1,9 = 0,5985 \text{ mgr.},$$

y para un litro de la misma 5,985 mgr., que es lo que se llama su oxidabilidad. El peso aproximado de esta materia orgánica será

$$5,985 \text{ mgr.} \times 5 = 29,9 \text{ mgr.}$$

El peso de ácido oxálico equivalente á esta materia orgánica por su poder reductor se deduce del volumen de la disolución $\frac{1}{100}$ N. de permanganato invertido en su oxidación, teniendo en cuenta que cada centímetro cúbico de ésta representa 0,63 mgr. de ácido oxálico, y por consiguiente 19 cm³ (que miden el volumen correspondiente á un litro),

$$19 \times 0,63 \text{ mgr.} = 11,97 \text{ mgr.}$$

En cuanto al oxígeno absorbido, es fácil calcularlo sabiendo que cada 63 partes de ácido oxá-



lico absorben 8 partes de él; por consiguiente, bastará multiplicar el volumen $\frac{1}{100}$ N. de ácido oxálico correspondiente al litro (en este caso 19 cm.³) por 0,08 mgr. Tendremos, pues,

$$0,08 \text{ mgr.} \times 19 = 1,52 \text{ mgr.}$$

En resumen, que el poder reductor por litro de tal agua podrá expresarse de cualquiera de las maneras siguientes:

Oxidabilidad en permanganato.....	5,985 mgr.
— en oxígeno.....	1,52 —
Peso de ácido oxálico equivalente.....	11,97 —
— aproximado de materia orgánica.....	29,9 —

ÁCIDO CARBÓNICO

Las aguas comunes que contienen sales térrreas, y otras, como las de hierro, etc., no podrían contener carbonatos neutros, que precipitarían con aquellas bases. Los carbonatos existentes en dichas aguas son ácidos, ó sean los llamados bicarbonatos, y además existe casi siempre un exceso de ácido carbónico libre simple-



mente disuelto. Pero al evaporar á sequedad una muestra del agua, no sólo se desprende gaseoso el anhídrido correspondiente á este último, sino también la mitad del que corresponde á aquéllos, quedando en el residuo seco los carbonatos neutros respectivos. De aquí que es corriente distinguir en las aguas tres estados ó maneras de existir el ácido carbónico: el combinado fijo (que es el contenido en los carbonatos neutros del residuo seco); el semicombinado, igual en cantidad al anterior (que es el desprendido por descomposición de los carbonatos ácidos ó bicarbonatos existentes en disolución en el agua), y el libre ó disuelto en esta misma.

Al hablar de la alcalinidad de las aguas ya dijimos que, siendo debida á los carbonatos disueltos en ella, de su valor se deducía la cantidad total de carbónico combinado, ó sea la suma de las dos primeras partes iguales antes indicadas. La tercera porción, ó sea el carbónico libre disuelto, se demuestra cualitativamente y determina cuantitativamente por los métodos que siguen:

Reconocimiento cualitativo.— Á 1 cm.³ de agua destilada se añade una gota de disolución alcohólica de fenolftaleína y una gota de una lejía muy



diluida de carbonato sódico, que comunicará al pequeño volumen una coloración rosácea. Después se añaden 10 cm.³ del agua que se analiza; si el color anterior desaparece, es prueba de que el agua analizada contiene carbónico libre.

El ensayo cuantitativo se hace, según Trillich, en un matracito, con tapón esmerilado, de 100 cm.³, midiendo este volumen del agua después de haber circulado ésta algún tiempo para evitar la pérdida causada sobre las primeras porciones por la difusión en el aire. Se añaden 10 gotas de la solución alcohólica de fenolftaleína y después se deja caer de una bureta poco á poco una disolución $\frac{1}{10}$ N. de carbonato sódico hasta que, invirtiendo suavemente el matracito tapado, persista durante cinco minutos una coloración débilmente rosácea. Cada centímetro cúbico de esta lejía, $\frac{1}{10}$ N., gastado, representa 2,2 miligramos de anhídrido carbónico disuelto ó libre en el volumen de agua empleado.

Con este dato, y el que resulta de la alcalinidad del agua, se tiene un conocimiento bastante aproximado de la totalidad del carbónico.

Puede también determinarse por el método de Pettenkofer la suma del carbónico libre y semi-



combinado. Consiste este método en tomar 100 centímetros cúbicos del agua en un matraz ó fiola, bien seca, de unos 200 cm.³ de capacidad. Se añaden 3 cm.³ de una solución casi saturada de cloruro cálcico y 2 cm.³ de otra saturada de cloruro amónico, y después 45 cm.³ de un agua de cal, de la cual se ponen otros 45 cm.³ exactamente medidos como los anteriores en un vaso de precipitados para valorar su alcalinidad en anhídrido carbónico equivalente, lo cual se hace con coralina como indicador y una solución de ácido oxálico que contenga en litro 2,8636 gr. del ácido puro cristalizado, 1 cm.³ de la cual representa 1 miligramo de CO₂.

Tapado el matrascito con un corcho ó tapón de caucho macizo, se agita y deja en reposo durante doce horas á la temperatura ambiente. Después se toman con una pipeta 50 cm.³ del líquido claro contenido en el matraz, cuidando de no agitar el precipitado cristalino de carbonato cálcico depositado en las paredes del mismo. En vaso de precipitados, con el mismo indicador y la disolución de ácido oxálico mencionada, se valora en miligramos el carbónico equivalente á la cal restante; se multiplica este valor por 3 para referirlo á la



totalidad del volumen existente en el matraz y que procede de 100 cm.³ del agua analizada, se resta el producto del número de miligramos de gas carbónico equivalente á los 45 cm.³ de agua de cal tomados, y la diferencia será la suma del CO₂ contenido en los 100 cm.³ de agua en estado libre con la mitad del combinado que, como hemos dicho, se llama semicombinado. Con este dato y uno de los dos que antes hemos aprendido á deducir, basta también para obtener la totalidad del carbónico.

Ejemplo: Si suponemos que los 45 cm.³ de agua de cal, saturados directamente con la disolución antedicha de ácido oxálico, hubieran exigido un gasto de ésta de 33 cm.³ ó, lo que es igual, representaran 33 mgr. de anhídrido carbónico (CO₂). Que los 50 cm.³ de líquido claro tomados después de la precipitación del CO₂ libre y semicombinado, hubieran gastado 6,7 cm.³ de la misma solución de ácido oxálico para su saturación, lo que representa en el volumen total $6,7 \times 3 = 20,1$. El carbónico libre y semicombinado contenido en los 100 cm.³ de agua, sería: 33 mgr. — 20,1 = 12,9 mgr. y, por tanto, en un litro 129 mgr.



Si la alcalinidad de esta agua fuera neutralizada por $2,3 \text{ cm.}^3 \frac{1}{10} \text{ N.}$, para 100 cm.^3 tendríamos que el anhídrido carbónico combinado, total, sería en los 100 cm.^3 :

$2,3 \times 4,4 = 10,12 \text{ mgr.}$, y en el litro...	101,2 mgr.
El semicombinado sería la mitad.....	50,6 —
Y el libre sería $129 - 50,6 =$	78,4 —
Sumando el total en litro.....	179,6 —

Los valores de anhídrido carbónico (CO_2) se convierten en valores correspondientes del ión carbónico (CO_3), multiplicándoles por el factor 1,36.

Pero si se quiere mayor exactitud, puede determinarse en peso directamente esta totalidad por el siguiente método del profesor Dr. L. W. Winkler.

En un frasco de tapón esmerilado, de capacidad de unos 600 cm.^3 bien medida previamente, limpio y seco, se ponen 20 gr. de granalla de cinc, lavada primero con agua acidulada y después con agua destilada y también seca. Se deja correr agua de la que se analiza para que se renueve muchas veces dentro del frasco, y, por último, estando éste bien lleno se tapa, sujetando



el tapón de modo que no pueda entrar ni salir nada mientras se transporta el frasco al laboratorio. En éste se quita el tapón de vidrio sustitu-



Figura 3.^a

yéndole rápidamente con otro de corcho, preparado de antemano, para que ajuste al cuello del frasco y en el que está introducido á presión un tubo ensanchado y con salida lateral, tal como el que se representa en la figura 3.^a, que en su boca



superior lleva otro corcho atravesado por un tubo de embudo con llave. El lateral *a* se enlaza por medio de tubo de goma con otro desecador con cloruro cálcico, al cual sigue el aparato de absorción del gas carbónico, compuesto de tubo de bolas con lejía concentrada de potasa y pequeño tubo con cloruro cálcico, todo ello provisto de pinzas ó llaves en sus extremos para aislarlo del exterior y bien tarado en balanza de precisión. Al aparato de absorción sigue todavía otro tubo con cal viva para que no pueda penetrar en aquél, por el extremo libre, nada de humedad ni ácido carbónico del aire. Estando todo unido y suspendido convenientemente, se va abriendo la llave del tubo de embudo en el cual se pusieron antes 50 cm.³ de ácido clorhídrico de 1,1 de densidad adicionados con algunas gotas de disolución de cloruro platínico, de suerte que éste ácido caiga al frasco en el transcurso de una hora, cerrando la llave antes de que se haya vaciado el embudo por completo, y se deja desprender todavía el hidrógeno durante otras dos horas, con lo cual puede tenerse la seguridad de que todo el ácido carbónico del agua ha sido expulsado. Haciendo ahora pasar por el tubo de absorción una co-



rriente de aire, privado de ácido carbónico y vapor de agua para desalojar al hidrógeno, se cierran los extremos del aparato de absorción y se mide en la balanza de precisión el aumento experimentado en su peso, debido al gas anhídrido carbónico procedente del volumen de agua analizada. Este volumen es igual á la capacidad conocida del frasco, menos 2,5 cm.³, que es el volumen ocupado por los 20 gr. de cinc.

ÁCIDO SULFÚDRICO

La presencia, aun de pequeñísimas cantidades, de este gas ó de sulfuros alcalinos disueltos en las aguas, se denuncia á los sentidos del olfato y gusto.

Puede comprobarse por la siguiente reacción cualitativa ó cuantitativa colorimétrica. Después de precipitar las tierras en forma de carbonatos neutros, lo mismo que para la determinación del amoníaco con el reactivo de Nessler, se toma un volumen medido del líquido claro y se le añade unos centímetros cúbicos de solución alcalina de hidróxido plúmbico, ó bien de una solución de



nitroprusiato sódico. Poniendo en otra probeta agua destilada y el mismo reactivo, se añade hasta igualar la coloración anterior una disolución valorada de sulfuro sódico.

ÁCIDO FOSFÓRICO

Para su investigación hay que tomar grandes cantidades de agua, y después de acidular con ácido nítrico y evaporar á sequedad, tomar con agua destilada acidulada con el mismo ácido y filtrar para separar la sílice, se reduce á un pequeño volumen añadiendo ácido nítrico repetidas veces, vertiendo por último el líquido claro concentrado y caliente sobre la disolución nítrica de molibdato amónico ó potásico, igualmente calentada en baño de vapor.

HIERRO

La determinación cuantitativa del hierro en las aguas que lo contienen, puede hacerse por un método rápido colorímetro para el cual se comienza por evaporar á sequedad un gran volu-



men del agua después de añadirle ácido clorhídrico y un poco de clorato potásico para destruir la materia orgánica y hacer pasar á férricos los compuestos ferrosos. Si la muestra contenida en un frasco, estando clara en un principio, ha producido en él un poso, hay que tomarla entera, lavando las paredes con ácido clorhídrico y agua destilada para recoger el depósito adherente.

Tomado el residuo seco con agua destilada con una gota de ácido clorhídrico, y filtrada la disolución, se hace un volumen de 100 cm.³, con ésta y las aguas de locción que se ponen en una probeta con pie; añadiendo entonces un cierto volumen del reactivo (ferrocianuro potásico ó sulfocianuro amónico). En otra probeta igual se ponen 100 cm.³ de agua destilada con el mismo volumen del reactivo antes empleado y después se deja caer desde una bureta ó pipeta con llave una disolución valorada de una sal férrica, hasta provocar en esta segunda probeta una coloración exactamente igual á la de la primera. Como disolución valorada de hierro puede emplearse una que contenga en estado de cloruro férrico 0,1 gr. de hierro por litro, y, por tanto, cada centímetro cúbico de ella equivaldrá á 0,1 mgr.



ÁLCALIS FIJOS

Un volumen de agua bastante grande que no será menor de un litro, se reduce por evaporación hasta unos 100 cm.³ y se le añade entonces solución concentrada de hidróxido bórico en proporción de un gramo de éste por cada litro del agua que se investiga. Se hace pasar la mezcla á un matraz de 500 cm.³ aforado, y lavando la primera vasija con agua destilada se completa entre todo el medio litro, agitando para hacerle homogéneo. Después que en éste se ha depositado el precipitado, se miden por decantación ó filtración 400 centímetros cúbicos del líquido claro, que se recogen en otro matraz tarado de 500 cm.³ Se añaden soluciones de amoníaco y carbonato amónico con algunas gotas de oxalato amónico, se completa con agua destilada el medio litro, se agita para mezclar todo y se deja reposar durante doce ó más horas. Del líquido claro se toman 400 cm.³, que se evaporan á sequedad en cápsula de platino calentando con suavidad hasta expulsar las sales amónicas. El residuo tomado con un poco



de agua destilada se adiciona nuevamente con pequeñas cantidades de amoníaco y carbonato amónico, se filtra, si se origina algún pequeño precipitado, y el líquido, con las aguas de locción, en cápsula de platino tarada, se evapora á sequedad, se expulsan de nuevo los compuestos amónicos, se humedece el residuo con ácido clorhídrico, y desecando cuidadosamente, después de expulsar el exceso de ácido, se pesan los cloruros alcalinos restantes. Este peso, multiplicado por 25 y dividido por 16, da la cantidad de estos cloruros correspondiente al volumen de agua sobre que se ha operado, y generalmente se considera como cloruro sódico, pudiendo en todo caso separarse el cloruro potásico por precipitación con cloruro platínico en la forma que se describe en los tratados generales de análisis.

METALES PESADOS (COBRE, PLOMO, CINC, ETC.)

La presencia de pequeñas cantidades de éstos en las aguas, que pueden disolverlos en casos especialísimos de tuberías ú otras masas con que están en contacto, se investiga concentrando



grandes volúmenes de ellas y acidulando los líquidos con ácido clorhídrico ó acético, haciendo pasar la corriente de gas sulfhídrico y sometiendo las disoluciones y precipitados á la marcha general que se supone conocida.

OXÍGENO DISUELTO — PUTRESCIBILIDAD

Es importante á veces la determinación del oxígeno disuelto en un agua y de la disminución de su cantidad en el transcurso del tiempo estando en frascos llenos, bien tapados y en sitio obscuro, por la oxidación á sus expensas de las materias orgánicas disueltas bajo la influencia de ciertos microorganismos (putrescibilidad). Semejante determinación puede hacerse por el siguiente método debido á L. W. Winkler, y que se funda en la oxidación con el oxígeno disuelto de una cantidad correspondiente de hidróxido manganoso que en presencia de un exceso de álcali pasa á mangánico. Añadiendo después ioduro potásico y ácido clorhídrico se separa en estado libre una cantidad de iodo equivalente á la de



oxígeno que se investiga, y queda, por tanto, el problema reducido á dosar el iodo libre por medio de una disolución valorada de hiposulfito sódico y el engrudo de almidón como indicador.

La operación se practica en un frasco bien calibrado, de tapón esmerilado, que se llena por completo del agua que se analiza después de hacer circular ésta dentro de él para evitar el error debido á la influencia del aire contenido en el frasco sobre las primeras porciones de agua que penetran en su interior. Estando el frasco completamente lleno, se sacan 2 cm.³ de agua, y, por medio de pipetas de dos trazos que tengan longitud suficiente por debajo de éstos para que su extremo quede cerca del fondo del frasco, se introducen en sustitución á ellos un centímetro cúbico de una solución de cloruro manganoso que contenga 40 gr. de sal pura cristalizada en 100 centímetros cúbicos, y otro de una lejía que contenga en 100 cm.³ 50 gr. de hidróxido sódico puro y 10 de ioduro potásico. Se tapa el frasco, y para evitar que quede dentro de él ninguna burbuja de aire, se moja el tapón con la misma agua antes de aplicarlo á su boca, y, una vez cerrado, se



agita fuertemente en todos sentidos para mezclar bien su contenido, teniendo el tapón bien sujeto para que no se desprenda. Después de algunos minutos de reposo comienza á separarse un precipitado en copos, quedando por encima de él el líquido casi por completo limpio é incoloro. Conviene esperar algún tiempo, con objeto de que la separación sea bastante completa, y después se quitan 5 cm.³ de líquido claro y se sustituyen con otros 5 de ácido clorhídrico fumante. Se vuelve á tapar y agitar, con lo cual el precipitado se redisuelve, y el líquido todo toma un color más ó menos amarillo, debido al iodo libre. Se vierte en un vaso de paredes gruesas, y, añadiendo engrudo de almidón, que produce la conocida coloración azul, se decolora echando desde una bureta gota á gota, y agitando con una varilla, una disolución $\frac{1}{100}$ N. de hiposulfito sódico (1) cada centímetro cúbico de la cual representa 0,08 mgr., ó sea 0,056 cm.³ de oxígeno. La cantidad de oxígeno encontrada se refiere al vo-

(1) La solución $\frac{1}{100}$ N. de hiposulfito contiene por litro 2,4764 gr. de esta sal pura con un poco de carbonato amónico.



lumen de agua tomado, que es igual á la capacidad del frasco, menos los 2 cm.³ sacados para dar lugar á la introducción de los reactivos.

OTROS GASES

Á más del carbónico y del oxígeno, que ya hemos visto cómo se determinan directamente cada uno, existe siempre disuelto en las aguas nitrógeno atmosférico, y algunas veces metano. Este último, cuya presencia en aguas procedentes de fuentes muy profundas es siempre rara y en pequenísimas cantidades, se reconoce cualitativamente haciendo pasar á un tubo endiométrico la mezcla de gases disueltos, después de eliminar de ellos el carbónico por absorción con potasa. Se hace saltar la chispa, que provoca la formación de agua y gas carbónico con el carbono é hidrógeno del hidrocarburo y el oxígeno que forma parte de la mezcla. Introduciendo después agua de cal ó de barita en el tubo, por medio de una pipeta curva apropiada, se observa el enturbiamiento como prueba de la presencia de



la nueva cantidad de anhídrido carbónico formada.

En cuanto al nitrógeno, se determina siempre por diferencia, midiendo el volumen de su mezcla con el oxígeno y absorbiendo éste por medio de una disolución alcalina de ácido pirogálico, ó bien restando su volumen determinado por el método iodométrico antes descrito. Para medir la mezcla de nitrógeno y oxígeno disueltos, se puede operar de la manera siguiente:

Después de hacer pasar algún tiempo el agua en cuestión por un frasco ó matraz de medio litro, aforado, se mide este volumen. Se introducen 10 gr. de calcita en pedazos (exentos de polvo), lavada primero con agua ligeramente acidulada y después con agua destilada, y últimamente, con pipeta cuya punta se aplica á la pared del cuello del matraz ó frasco, se dejan caer 20 cm.³ de ácido clorhídrico de 1,19 de densidad, ajustando en seguida al cuello un tapón de caucho preparado con el tubo de desprendimiento, que debe ser de poco diámetro interior y gruesas paredes (fig. 4.^a). Al mismo tiempo se hace penetrar el extremo inferior de este tubo encorbado dentro de una campanita graduada llena de lejía



de sosa al 20 por 100 é invertida sobre un vasito que contenga la misma lejía. De ella se llena también un embudo, que debe comunicar, por medio de llave de vidrio, con la parte superior de la campana graduada. El gas carbónico despren-

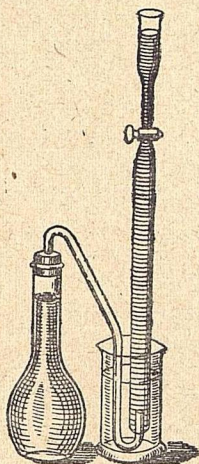


Figura 4.^a

dido en el seno del frasco ó matraz por la acción del ácido clorhídrico sobre la calcita, arrastra los gases disueltos en el medio litro de agua, pero queda retenido, así como el carbónico procedente del agua misma, por la lejía de sosa. Con objeto de asegurar más esta absorción, de tiempo

en tiempo se abre la llave de vidrio para que un poco de lejía descienda por las paredes de la campana. Pasados unos veinte minutos se observa que no aumenta ya el volumen gaseoso en ésta, y se da por terminado el desprendimiento, quitando el tubo de conducción y haciendo pasar la campana, tapada por debajo, á otro vaso con agua destilada, con objeto de reemplazar con ésta á la lejía contenida en ella; se lleva después á una cubeta profunda, donde se hace la lectura del volumen gaseoso al mismo tiempo que las de la temperatura y presión, para reducir aquél á presión normal y temperatura de 0° por medio de la conocida fórmula

$$V_{oPn} = V_{t^oP'} \frac{P'}{760(1 + \alpha t^o)},$$

en que $V_{t^oP'}$ representa el volumen observado; t^o , los grados centígrados de temperatura sobre cero; P' , la presión barométrica actual en milímetros; α , el coeficiente de dilatación de los gases, ó sea 0,00375, y V_{oPn} , el volumen reducido á presión normal y temperatura de 0° que se busca, obteniendo así la suma en volumen de oxígeno y nitrógeno contenidos en el volumen tomado del



agua. De esta suma puede restarse, como hemos dicho, el oxígeno previamente determinado, ó absorberle, haciendo penetrar en la campana, por la llave superior, una disolución alcalina de ácido pirogálico y sometiendo á nueva medida el volumen de nitrógeno remanente.



INVESTIGACIÓN BACTERIOLÓGICA

MEDIDA DEL NÚMERO DE MICROORGANISMOS POR CENTÍMETRO CÚBICO

Como ya dijimos en las primeras páginas de esta obra, el análisis bacteriológico de un agua, cuando tiene por objeto la clasificación total ó parcial de las especies microbianas contenidas, lo cual sólo es necesario en determinados casos, exige de parte del investigador una instrucción y experiencia que rara vez coincide con la cultura química, pues cada una de estas ramas del saber exige por su extensión la consagración de una vida entera, y aun con ello no se logra casi nunca abarcar más que una parte de su magnitud. Pero en los laboratorios destinados á los trabajos químicos de aplicación á la Higiene, suele practicarse una operación relativamente fácil, que tiene por objeto contar el número de gérmenes microbia-



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO

nos existentes, por término medio, en un centímetro cúbico del agua que se analiza; número que permite en general establecer comparación de pureza por este concepto, bien entre dos aguas diferentes, bien entre dos estados diferentes de una misma agua.

Para la práctica de la operación se necesita, en primer término, un caldo sólido de cultivo, para el cual existen multitud de fórmulas de preparación, de entre las cuales adoptamos, como más sencilla, la siguiente:

Extracto de carne Liebig....	10 gramos.
Peptona Wite seca.....	10 —
Sal común.....	5 —
Agua.....	1.000 —

La disolución se hace en caliente, manteniéndola una media hora en baño de vapor, dejándola enfriar y aposar y filtrando después. De ella se toman 900 gr. y se añaden 100 de gelatina, de la más pura que se usa en la alimentación (1), cuya

(1) En tiempo de verano, y según los climas, la proporción de gelatina tiene que ser mayor, para que el caldo se solidifique á la temperatura ambiente en el laboratorio.



incorporación se verifica también calentando otra media hora al baño de vapor. Al líquido todavía hirviente se añaden de primera intención 30 cm.³ de lejía normal de carbonato sódico ó de solución de hidróxido al 4 por 100, y después, con una pipeta, se sigue añadiendo la misma lejía hasta que una gota del líquido no altere el color de una tira de papel azul de tornasol. Después se mantiene otro cuarto de hora la mezcla al calor del baño de vapor, y se ensaya de nuevo, añadiendo más lejía alcalina, si es necesario, para que la reacción sea neutra. Partiendo de este estado, se añaden gramo y medio de carbonato sódico cristalizado ó 10 cm.³ de la lejía normal del mismo, se mantiene de nuevo media hora ó tres cuartos de hora al calor del baño y se filtra en caliente por papel poroso y humedecido.

Inmediatamente después de filtrado el caldo, todavía caliente, se introduce por medio de embudos especiales, ó simplemente de una pipeta, pero cuidando de que no quede nada por las paredes, en tubos de ensayo previamente esterilizados, manteniéndolos una hora en estufa de aire á temperatura de 140° próximamente. Después de introducir en cada tubo unos 10 cm.³ de caldo,



se tapa la boca con algodón en rama, y colocados los tubos en un vaso cilíndrico de paredes delgadas, que á su vez se introduce dentro de otro mayor, en cuyo fondo se ha puesto un poco de paja y agua, se cubre todo con un vidrio cóncavo que tenga en medio un orificio y se calienta para que el agua entre en ebullición, manteniendo ésta por espacio de un cuarto de hora. Se repite la operación durante tres días consecutivos, con lo cual puede considerarse completa la esterilización de los tubos; y como el tapón de uata intercepta los gérmenes del aire, esta esterilización se conserva en el interior durante largo tiempo. Si en alguno de ellos se observara el desarrollo de colonias, claro está que habría que prescindir de él.

La muestra de agua destinada á esta investigación debe recogerse en pequeños frascos de tapón esmerilado, esterilizados de la misma manera que se ha dicho antes para los tubos de ensayo. Tales frasquitos no se destapan hasta el momento de llenarlos del agua en cuestión. Ésta debe circular algún tiempo antes; y una vez introducida, llenando el frasco por completo, se tapa éste herméticamente y se lleva al labora-



torio. Como quiera que el número de bacterias aumenta rápidamente en un volumen de agua limitado y en reposo, el transporte al laboratorio debe ser rápido; y si esto no es posible, dentro de cajas, en que él ó los frascos estén rodeados de hielo, cuya temperatura contiene la reproducción de los gérmenes.

Una vez en el laboratorio, teniendo preparados y esterilizados tubitos estirados en punta

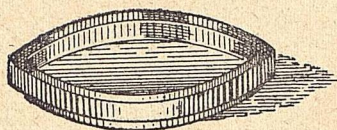


Figura 5.^a

capilar y cerrados, y cápsulas Petri (fig. 5.^a) ú otras semejantes, se calienta en baño de agua á 40° un tubo de los que contienen caldo de gelatina, para fundir éste, se vierte sobre una cápsula Petri, que para ello se destapa sólo el tiempo y en la parte que sea indispensable, se rompe la punta de una de las pipetitas, y, pasándola por una llama para destruir cualquier germen que pudiera adherir á su superficie externa, se hace penetrar en su interior algunos centímetros cú-



bicos del agua contenida en el frasco, y después, destapando nuevamente en cuanto sea preciso la cápsula Petri, se deja caer de la pipeta una ó más gotas de agua, tapando de seguida la cápsula y moviéndola suavemente para que la gota ó gotas de agua se extienda por toda la gelatina fundida en mezcla homogénea. Colocada la cápsula sobre una superficie horizontal, y siendo la temperatura inferior á 20°, pronto el caldo se solidifica como conviene para que cada bacteria con sus descendientes constituya colonias ó núcleos cuyas dimensiones, en un principio microscópicas, alcanzan con el tiempo valores que las hacen visibles á simple vista y permiten contar su número.

De estos cultivos ó siembras deben hacerse varios para cada muestra de agua, poniendo en uno una gota, en otro cinco y en otro diez, por ejemplo, con objeto de elegir después aquellos en que sea más fácil de contar el número de colonias, y si es posible en dos, que sirva uno de comprobación del otro.

Por último, se tara en balanza de precisión un vasito con un gramo, y, quitando éste, se deja caer gota á gota, contando su número, agua des-



tilada desde la pipeta ó tubo estirado en punta capilar que se empleó para la siembra ó cultivo del agua que se analiza, hasta equilibrar la tara, teniendo con esto el número de gotas que componen el centímetro cúbico, y, por tanto, los factores por que hay que multiplicar los números de colonias contados en cada cápsula, para referirlos á la unidad de volumen adoptada.

Ejemplo: Suponiendo que el número de colonias en la cápsula correspondiente á una gota sea de 42; el correspondiente á la cápsula que contiene cinco gotas, 215; renunciando á contar el de la tercera cápsula por hacerse difícil. Suponiendo, por otra parte, que se hayan necesitado 21 gotas de agua destilada contadas con la misma pipeta para reunir el peso de un gramo, ó lo que es igual, el volumen de un centímetro cúbico, tendremos, según eso, que el número de gérmenes por centímetro cúbico será igual á

$$42 \times 21 = 882$$

por lo que resulta de la primera cápsula, y á

$$215 \times 4,2 = 903$$

por lo que resulta de la segunda, pudiendo admitirse el valor medio 892 ú 893.



RECONOCIMIENTO CUALITATIVO

DEL «BACTERIUM COLI COMMUNE»

Por su sencillez y eficacia merece citarse la reacción de Eijkman para descubrir en las aguas potables la presencia del *bacillus coli*, propiamente dicho, cuya procedencia del tubo intestinal hace que su presencia en las aguas sea prueba de contaminación con deyecciones ó aguas sucias de origen animal.

Se prepara un caldo de cultivo que contenga en disolución acuosa 2 partes de peptona, 2 de glucosa y 0,5 de cloruro sódico por 100, y que se esteriliza y conserva convenientemente en tal estado. Se llenan de este caldo matraces de fermentación de unos 15 cm.³ de capacidad (fig. 6.^a), se siembran en ellos varias muestras de la misma agua que se analiza, tomando cantidades variables desde 0,1 á 5 cm.³, y se mantienen en arma-



rios estufas á 46° de temperatura durante veinticuatro horas. Si existe el citado *bacillus coli*, se

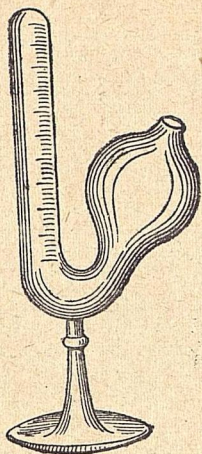


Figura 6.^a

desarrolla durante este tiempo una fermentación enérgica que produce desprendimiento de gases y crecimiento de la masa.



BASES DE APRECIACIÓN

Las instrucciones técnicas dirigidas á los Laboratorios de Higiene y aprobadas por el art. 22 del Real decreto dictado por el Ministerio de la Gobernación con fecha 22 de Diciembre de 1908 dicen en lo que al agua se refiere: «Toda agua destinada á la alimentación deberá ofrecer las siguientes condiciones:

Ser transparente, incolora, inodora é insípida.

Que la determinación cuantitativa de sus componentes no arroje cifras que superen los siguientes límites:



	Miligramos por litro.	R.D. 17 de Sep ^o 1920
Residuo fijo por evaporación, seco á 180° centí- grados hasta peso constante.....	500	
Residuo fijo por calcinación al rojo sombra....	450	
Cloro expresado en cloruro de sodio.	70	- 60
Ácido sulfúrico.....	30	- 50
Cal.....	200	- 150
Magnesia.....	30	- 50
Materia orgánica total, valorada en líquido ácido y expresada en oxígeno.....	4	- 3
Amoníaco por reacción directa.....	0	
— libre determinado por destilación...	0,02	
— albuminoide.....	0,005	
Ácido nitroso.....	0	
— nítrico.....	20	

Que no contenga en suspensión productos intestinales del hombre ó de los animales.

Que no contenga sino una escasa proporción de gérmenes inofensivos cuyos cultivos den en la experimentación fisiológica resultados satisfactorios y ninguno procedente del tubo intestinal, ni otros, menos frecuentes, de carácter patógeno.

Deberá tenerse en cuenta que cualquier agua cuyo análisis haya arrojado una vez conclusiones desfavorables, procederá considerarla, por lo menos, como sospechosa; y que, por el contrario, el



hecho de que un solo análisis demuestre su bondad, no debe ser motivo suficiente para poder apreciar en definitiva su valor higiénico.»

Pero en la interpretación de los resultados de un análisis, hay que tener en cuenta, á más de las instrucciones antes copiadas, muchas otras circunstancias, como son las que dependen de su origen, terrenos, recorridos sobre ó bajo tierra, etcétera, y particularmente el objetivo del análisis.

En cuanto á la estimación del valor relativo que debe atribuirse á cada uno de los números obtenidos en las determinaciones parciales antes estudiadas, pueden tenerse en cuenta las consideraciones siguientes:

RESIDUO SECO

En general, se considerarán preferibles las aguas cuyo residuo seco sea menor, pero más que la magnitud total de éste importa en algunos casos tener en cuenta su composición conforme á las restantes consideraciones.



DUREZA

Para el consumo de alimentación dan las aguas tanto mejor resultado cuanto más blandas ó finas son, es decir, cuanto menor es la proporción de sales térreas que contienen, no sólo por las perturbaciones que la abundancia de ellas puede originar en nuestro propio organismo, sino porque los alimentos preparados con aguas duras son menos sabrosos, menos asimilables y de digestión más larga y penosa que cuando están preparados con aguas de poca dureza (1).

Por estas razones se ha establecido siempre un límite de dureza admisible para las aguas potables, límite que en la legislación vigente, antes citada, es bastante elevado, puesto que representa 24°,2 de la escala alemana ó de Clark y 43°,3 de la escala francesa ó de Boutron y Boudet.

(1) Lo mismo puede decirse respecto de otros usos domésticos como el lavado de ropas por la descomposición del jabón (cortarse) en contacto con las sales térreas disueltas.



De todos modos, la importancia de la dureza del agua sólo es considerable cuando se trata de uso continuado.

ÁCIDO SULFÚRICO

Las buenas aguas potables tienen muy pequeñas cantidades de ácido sulfúrico. Cuando en los terrenos que atraviesan encuentran las aguas sulfato cálcico (yeso) ó sulfato magnésico (sal de la higuera) disuelven estas sales (aguas selenitosas ó purgantes) y adquieren gran dureza permanente. Además, bajo la influencia de materias orgánicas y de algunos microorganismos, los sulfatos se reducen á sulfuros y éstos con el ácido carbónico disuelto dan ácido sulfhídrico, todo lo cual comunica á las aguas en que abundan los sulfatos malos caracteres organolépticos y malas condiciones para el consumo de potabilidad.



CLORO

El cloro existe casi siempre en las aguas comunes en estado de cloruro sódico. Cuando éste tiene por origen la composición de los terrenos ó alguna filtración procedente del mar, su cantidad es próximamente constante y no tiene gran importancia, si no es que llega á afectar al sabor del agua. Pero cuando eventualmente se encuentran en un agua cantidades considerables de sal común, que no corresponden á la composición normal de las aguas en los terrenos de que proceden, hay que atribuir su origen á detritus de la vida animal ó de la economía doméstica, ricos ambos en dicha sal, pero que son muy peligrosos desde el punto de vista higiénico, puesto que no sólo llevan á las aguas gérmenes infecciosos sino también las condiciones más favorables para su desarrollo y multiplicación.



ÁCIDOS NÍTRICO Y NITROSO

Estos ácidos (y sus sales respectivas) son siempre producto de oxidación de nitrógeno orgánico, procedente en la inmensa mayoría de los casos del reino animal. El ácido nítrico es el último término de esta acción purificadora ejercida lentamente por el oxígeno disuelto en las aguas ó el gaseoso del aire, actuando sobre sustancias disueltas ó contenidas en los terrenos que las aguas atraviesan.

El nitroso puede ser resultado de oxidación incompleta ó de reducción del nítrico. Su presencia entraña siempre mayor gravedad que la de éste, porque demuestra no solamente haber existido en el agua impurezas nitrogenadas, sino la incapacidad del agua para completar aquella autopurificación á que antes se ha aludido, bien por falta de oxígeno, bien por sobra de materias reductoras, lo cual constituye aquella propiedad llamada putrescibilidad, que se mide por determinaciones sucesivas de oxígeno libre, después de introducido en el agua en cierta proporción.



AMONÍACO DIRECTO

Aunque en general no es tolerable en las aguas potables la presencia de compuestos amónicos porque tienen origen en la putrefacción de residuos de la vida animal, hay casos en que una pequeña cantidad de tales compuestos no ofrece tanta importancia para la calificación de un agua; tales son los de aguas procedentes de lluvia, de pozos artesianos, etc., pues en éstos el origen de los compuestos amónicos puede ser mineral.

AMONÍACO ALBUMINOIDE Y AMONÍACO PROTEICO

Los valores obtenidos por los métodos descritos con estos epígrafes son siempre prueba directa de la existencia en el agua de materias orgánicas nitrogenadas de origen animal en estado de descomposición, y, por consiguiente, son los datos de mayor gravedad entre los que suministra el análisis químico, toda vez que, como repetida-



mente se ha expresado, los restos de la vida animal no sólo llevan á las aguas los microbios patógenos, sino que además las convierten en verdaderos caldos de cultivo para los mismos. Basta, por tanto, que se compruebe la producción de las más pequeñas cantidades de amoníaco por las acciones oxidantes descritas al hablar de los métodos en cuestión, para que un agua deba ser considerada, por lo menos, como sospechosa de contaminación y peligrosa para sus consumidores.

PODER REDUCTOR Ú OXIDABILIDAD

Como quiera que este poder viene á ser una medida de la totalidad de materia orgánica, la importancia de su valor absoluto está subordinada al conocimiento de la naturaleza de ésta en virtud de los datos anteriores. El límite establecido en la legislación citada, aplicable á la materia de procedencia exclusivamente vegetal, es bastante elevado, puesto que representa, según lo convenido, un peso de 78,68 mgr. por litro.



ÁCIDO CARBÓNICO

El ácido carbónico libre comunica á las aguas sabor y acción refrescante agradable sobre los órganos gustativos. Conocida es su influencia disolvente sobre multitud de sales y óxidos metálicos; cuando ésta se ejerce sólo sobre sustancias térreas, puede influir sobre la dureza y residuo seco de las aguas, pero no alcanza gran trascendencia, mientras que si conduce á la disolución de metales pesados, como cobre, cinc, plomo, que pudieran estar contenidos en vasijas ó tuberías, puede hacer que tales aguas se conviertan en venenosas, lo cual ha sido comprobado particularmente, respecto del último de los metales citados, por el empleo de los tubos de él que antes era bastante frecuente, y que hoy se sustituye ventajosamente por el de los de hierro.



ÁCIDO SULFÚDRICO

Comunica siempre á las aguas propiedades desagradables y que las hacen impropias para el consumo; pero si sólo se trata de pequeñas cantidades procedentes de la reducción de sulfatos, como ocurre á veces en aguas artesianas, puede carecer de importancia para la apreciación de la potabilidad del agua, siempre que se expulse por medio de la aireación.

ÁCIDO FOSFÓRICO

Hace siempre sospechar la impureza de las aguas que lo contienen, aun en pequeña cantidad, pues casi siempre procede de substancias excrementicias animales.



GASES DISUELTOS

Las buenas aguas potables deben estar saturadas de los componentes del aire, oxígeno y nitrógeno, con exclusión de todo otro gas. La disminución del oxígeno es mal síntoma, puesto que depende de la presencia de sustancias oxidables que le absorben (putrescibilidad).

NÚMERO DE COLONIAS

El número de gérmenes microbianos contenidos en un agua por centímetro cúbico, medido, como hemos dicho, por el número de las colonias que engendran en caldo sólido de gelatina, es un dato importante, aunque no tanto como se ha creído, si no se tienen en cuenta todas las circunstancias que concurren en la muestra. Tal vez es más importante el número de especies que se descubren por la observación del aspecto de las colonias, ya que el número de individuos es con-



secuencia muchas veces de reposo, temperatura y condiciones alimenticias del medio líquido. Sin embargo, cuando la muestra ha sido tomada en las debidas condiciones, el número de colonias por centímetro cúbico es siempre pequeño en las aguas puras y grande en las impuras.

Las buenas aguas de manantial que bajo el suelo han recorrido terrenos no contaminados por la vida animal, y recogidas por medio de instalaciones cuidadosamente aisladas, escasamente llegan á dar 50 colonias de microfitos por centímetro cúbico.

Una de las señales más alarmantes es el aumento considerable y eventual del número de microorganismos en una misma agua, tomada y analizada en igualdad de condiciones.

REACCIÓN DE EIJKMAN

La presencia del *bacillus coli*, demostrada por esta sencilla reacción, es motivo suficiente para rechazar un agua desde el punto de vista de la



Higiene, toda vez que, como queda dicho, es prueba de contaminación con detritus procedentes del tubo intestinal del hombre ó de los animales, con los cuales van los gérmenes de las más graves infecciones.



CONSIDERACIÓN FINAL

La calificación de un agua no puede ser *decisiva*, sino como resultado de una exacta apreciación comparada de todos los datos obtenidos en la investigación fisicoquímica y bacteriológica, practicada repetidas veces en las debidas condiciones conforme á los métodos descritos, y combinada con la observación científica de las condiciones de localidad, curso subterráneo ó superficial, geología de los terrenos, etc.





FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO

OBRAS CONSULTADAS

DR. J. KÖNIG.—*Chemie der menschlichen Nahrungs und Genussmittel.*

DR. GEOR. LUNGE.—*Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.*

F. MOHR. A. CLASSEN (traduite par le DR. L. GAUTIER).—*Traité d'analyse chimique par la méthode des liqueurs titrées.*

Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs und Genussmitteln sowie Gebrauchs gegenständen für das Deutsche Reich.

Schweizerisches Lebensmittelbuch.



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO

ÍNDICE

	Páginas.
Prólogo general	1
Prólogo de la primera parte	5
El agua. — Su potabilidad	9
Análisis de las aguas naturales desde el punto de vista de su potabilidad	12
Análisis físico	13
Análisis microscópico	14
Análisis químico	16
Residuo fijo	18
Pérdida por calcinación	23
Dureza	24
Alcalinidad	40
Ácido sulfúrico	42
Cloro	45
Ácido nítrico	47
Ácido nitroso	57
Amoníaco directo	62
Amoníaco albuminoide	69
Amoníaco proteico	70
Poder reductor ú oxidabilidad	72
Ácido carbónico	79
Ácido sulfhídrico	87
Ácido fosfórico	88



	<u>Páginas.</u>
Hierro.....	88
Alcalis fijos.....	90
Metales pesados.....	91
Oxígeno disuelto.—Putrescibilidad.....	92
Otros gases.....	95
Investigación bacteriológica.....	100
Medida del número de microorganismos por centímetro cúbico.....	100
Reconocimiento cualitativo del <i>Bacterium coli commune</i>	107
Bases de apreciación.....	109
Consideración final.....	123





FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO



L. Calleja, Encardor.



FUNDACIÓN
JUANELO
TURRIANO